

基于双向滞后方法的 Non-Fickian 型扩散与溶胀变形分析

李 能, 李 旭*

(武汉理工大学理学院, 新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 在一些玻璃态聚合物中, 溶剂分子的运移行为会呈现出不同于经典 Fick 定律的 Non-Fickian 扩散性质, 且该过程往往伴随着材料溶胀和大变形。类比热传导分析中的非傅里叶效应理论, 本文采用双相滞后方法, 即引入两个描述玻璃化转变过程中材料性能依赖于浓度的控制参数, 以考察 Non-Fickian 型溶剂扩散与凝胶溶胀变形的行为特征。针对不同材料体系的一维柱状和二维板状凝胶溶胀理论模型, 借助有限差分法进行控制方程数值求解, 所得的计算结果表明, 溶剂分子在这两种聚合物中的浓度分布显著区别于 Fick 扩散形式, 材料溶胀部分与未溶胀部分之间存在着一个尖锐分界面, 且该分界面移动速率近似为一个常数。同时, 理论计算结果与现有实验结果的吻合度较好, 这也进一步验证了双相滞后方法描述 Non-Fickian 扩散动力学的有效性和准确性。

关键词: 聚合物; Non-Fickian 扩散; 溶胀; 大变形; 滞后时间

引言

凝胶材料是一种由在一定条件下可以大量吸收与释放溶剂分子从而发生可逆大变形的聚合物材料。由于引起凝胶变形的原因有两种: 一种是长链聚合物间存在的弹性形变; 另一种是长链聚合物与溶剂分子间存在的黏性迁移, 因此凝胶材料同时具有固体和液体的性质, 故而其常被广泛应用于药物释放^[1]、组织工程^[2]、传感器件^[3]、化学膜^[4]等各领域。

凝胶内溶剂分子的扩散行为一般分为两类: 一类是传统 Fick 扩散; 另一类是 Non-Fickian 型扩散, 其中较常见的是二型扩散(Case II diffusion)。到目前为止, 人们对以 Fick 扩散为主的凝胶溶胀现象研究较多^[5,6], 但对于 Case II 型扩散的认识还较为有限。现有试验结果表明^[7], 凝胶内的 Case II 扩散现象主要具有以下几个显著特点: (1) 聚合物的溶胀部分和未溶胀部分之间存在一个尖锐的溶剂扩散分界面, 也叫尖锐前沿; (2) 对于没有完全浸没在溶剂中的聚合物而言, 其溶胀部分呈现橡胶态, 而未溶胀部分仍呈玻璃态, 并且前者内溶剂分子扩散系数的数量级远大于后者; (3) 溶剂分子在聚合物内的扩散速率, 也即尖锐分界面的移动速率近似为一个常数, 并且在此过程中经常伴随有松弛效应等黏弹性材料特性的出现。

在理论表征方面, 最早由 Thomas 和 Windle^[8] 建立了一套描述凝胶内 Case II 扩散与溶胀变形的理论模型, 该模型考虑了扩散引起的渗透压力对聚合物黏性响应产生的影响, 他们认为对 Case II 扩散的驱动因素是化学势梯度(Fick 扩散则是浓度梯度)。Wu 等^[9] 在 TW 模型的基础上做了一些改进, 他们重点关注控制扩散的聚合物网络松弛过程和溶剂分子扩散过程, 并通过 Deborah 数来表征两者间的竞争机制: 较大的 Deborah 数意味着扩散过程主要由分子链松弛效应控制, 较小的 Deborah 数意味着扩散过程中溶剂分子运移特性占主导。Govindjee 等^[10] 围绕 Non-Fickian 扩散提出了一般理论框架, 他们建立了非线性连续介质力学本构模型, 考虑材料的黏弹性响应并描述在 Non-Fickian 扩散过程中发生的大变

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.009

收稿: 2021-01-17; 修回: 2021-09-16;

基金项目: 国家自然科学基金(11902229), 中央高校基本科研业务费专项资金(WUT: 2020IB007)资助;

作者简介: 李能(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为高分子材料力学。E-mail: 1741063716@qq.com;

* 通讯联系人: 李旭, 博士, 副教授、硕导, 研究方向为高分子及复合材料力学。E-mail: rasier@whut.edu.cn.

形。同样, Wang 等^[11]将黏弹性行为纳入聚合物凝胶的本构建模并给出数值模拟算例。与以上这些较复杂的理论推导不同, Wilmers 等^[12]尝试采用双相滞后方法来描述 Non-Fickian 扩散特性, 并与 Fick 扩散进行了对比, 该方法取得了一定的成效, 但还需要更多的实验验证。

为进一步考察双相滞后方法描述 Case II 扩散的准确性和有效性, 并分析与 Case II 扩散伴随的凝胶溶胀变形特征, 本文立足于双向滞后法建立 Case II 扩散理论方程, 并在非线性连续介质力学的框架下探讨了自由溶胀的数学表达式。借助多物理场模拟软件 COMSOL, 采用有限差分法求解了两组聚合物/溶剂体系的控制方程, 与相应的溶胀实验数据进行对比, 所得结果展示了 Case II 扩散的速度特征和浓度分布特征, 同时验证了理论方法的可行性。

1 基本理论

1.1 基于双向滞后方法的 Case II 扩散方程数学描述

菲克^[13]在 1855 年提出了 Fick 第一定律, 指出扩散通量与浓度梯度成正比

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

其中, J 为扩散通量, D 为扩散系数。假设扩散的微粒没有物化反应, 既不会被破坏也不会生成新微粒, 即存在扩散物质的质量守恒:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2)$$

将式(2)代入即得到 Fick 第二定律

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

然而如前所述, 在一些玻璃态聚合物中溶剂分子的运移行为会呈现出 Non-Fickian 型的扩散性质, 且该过程往往伴随着材料溶胀和大变形。这些现象并不能用简单的 Fick 定律描述。Fick 定律的缺点是不涉及质量运输的时间, 它本身就隐含着质量运输速度无限大的假设, 这显然无法描述 Case II 扩散的行为特征。为此我们可以联想到热力学中与傅里叶效应相对应的非傅里叶效应。所谓非傅里叶效应, 是在某些极端加热条件下出现的一种偏离傅里叶定律的热传导现象^[12]。为了解释这种现象, 学者建立了一些理论模型: 单相延迟模型、微观两步模型、双相延迟模型等。就类比的角度而言, 考虑到热传导与扩散在物理机制上的相似性, 且通过双相滞后模型计算得到的非傅里叶热传导温度分布规律与 Case II 型扩散实验所观察到的浓度分布规律极为相似, 因此这里将双相延迟模型类比应用于 Non-Fickian 型特点的 Case II 扩散的数学描述。

溶剂在玻璃态聚合物中发生 Case II 扩散时会受到溶剂与聚合物分子链的相互作用影响以及黏弹性聚合物内部弛豫过程的阻碍。在双相滞后方法的背景下, 我们认为这些分子效应会在扩散行为中引起滞后反应, 表达式(1)变为

$$J(x, t + \tau_j) = -D \frac{dc(x, t + \tau_c)}{dx} \quad (4)$$

其中, 正的弛豫时间 τ_j 和 τ_c 分别表示扩散通量的延迟时间和浓度梯度形成的延迟时间, 这两个时间是溶剂聚合物体系的固有特性。该式表明, 在空间位置 x 处于时刻 $t + \tau_c$ 形成的浓度梯度, 引起了 $t + \tau_j$ 时刻的扩散通量。

将式(4)进行泰勒展开, 考虑到单位系统的变化不应改变本构关系, 因此我们只取到一阶近似:

$$J(x, t) + \tau_j \frac{\partial J(x, t)}{\partial t} = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} - \tau_c D \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \quad (5)$$

同样, 结合质量守恒方程, 并利用浓度梯度与时间导数的关系可以得到

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + \tau_j \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} + \tau_c D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right) \tag{6}$$

对于式(6),如果 $\tau_j = \tau_c = 0$,则方程退化为 Fick 第二定律;如果 $\tau_j > 0, \tau_c = 0$,方程表示 Maxwell-Cattaneo-Vernotte 扩散模型。

Case II 扩散所固有的玻璃化转变性质与材料有很大关系,同时又表现为材料常数的变化。在扩散分界面之前,凝胶聚合物还处于玻璃态,此时两个延迟时间比较大而扩散系数比较小,但在扩散分界面之后,聚合物在溶剂分子作用下已经从玻璃态转变为橡胶态,此时松弛速率和扩散系数会相对增大。根据实验研究,我们认为 Case II 扩散系数与浓度呈一定关系: $D = D_0 \exp(\alpha\psi)$ 。其中, D_0 是初始扩散系数,参数 α 是聚合物/溶剂体系在恒温下的常数, ψ 是扩散体积分数。由于纯溶剂的密度恒定,可以使用浓度代替体积分数

$$D = D_0 \exp(\alpha c) \tag{7}$$

这种浓度依赖型的公式适用于不同的聚合物,延迟时间的浓度依赖性可以通过类似的方式确定:

$$\tau_j = \tau_{j0} \exp(-\beta c) \quad \tau_c = \tau_{c0} \exp(-\beta c) \tag{8}$$

1.2 凝胶材料的不可压缩性质和自由溶胀变形

溶剂在凝胶内发生 Case II 扩散时,不仅伴随着浓度变化,整个聚合物溶剂体系的体积同样也会发生变化。当凝胶材料吸收溶剂分子时,凝胶内的三维长链聚合物网络空隙被溶剂小分子填充,而当溶剂从凝胶材料中被释放出来,凝胶材料会发生收缩且其内部几乎不会再有空隙。根据这一特性,我们可以假定:凝胶中的聚合物分子及溶剂分子都是不可压缩的,凝胶材料伴随着吸收或释放溶剂分子从而发生巨大的可逆变形,凝胶溶胀后的体积等于聚合物网络的体积与所有侵入凝胶内部的溶剂分子体积之和,即存在如下体积比关系

$$1 + \nu c = \det(F) \tag{9}$$

其中, νc 是凝胶内部溶剂分子体积与聚合物网络分子体积之比, $\det(F)$ 则描述了凝胶体积的相对改变。该式被称为分子不可压缩条件,必须指出的是,与普通弹性体的不可压缩特性不同,凝胶的分子不可压缩条件仅仅意味着溶胀凝胶的体积是聚合物网络体积与溶剂分子体积之和,这种剧烈的体积改变是由凝胶吸收或释放大量溶剂分子所导致的。

对于自由溶胀的凝胶网络,其所有边界都无载荷作用和机械约束,那么这种状态下网络膨胀则是各向同性延伸: $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$, 因此凝胶自由溶胀的变形梯度可以表示为:

$$F = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & \\ & \lambda_2 & \\ & & \lambda_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1 + \nu c)^{\frac{1}{3}} & & \\ & (1 + \nu c)^{\frac{1}{3}} & \\ & & (1 + \nu c)^{\frac{1}{3}} \end{bmatrix} \tag{10}$$

式(10)表明,对于发生 Case II 扩散变形的凝胶,可以通过求解其扩散方程所得到的浓度值计算出相对溶胀比。当然必须承认,这是一种基于顺序耦合的求解方法,即先计算确定溶剂在聚合物中发生 Case II 扩散后的浓度分布,进而影响聚合物的溶胀变形。事实上聚合物的变形与溶剂扩散之间是会相互影响的,本文采用的理论方法在这方面存在一定的简化处理,其预报效果将通过不同材料体系的实测结果来检验。

2 聚合物凝胶的 Case II 扩散过程建模与求解

2.1 数值模型

偏微分方程的求解比较常用的是有限差分法、有限体积法、有限元法等,这里使用有限差分法进行求

解。通过引入试函数进行体积积分,将 CASE II 扩散方程转换成弱形式

$$\begin{aligned} \int_V \delta c [\dot{c} + \tau_j(c) \ddot{c}] dV &= \int_V \delta c [div(D(c) \vec{\nabla} c) + div(\tau_c(c) D(c) \vec{\nabla} \dot{c})] dV \\ &= - \int_V D(c) \vec{\nabla} \delta c \cdot [\vec{\nabla} c + \tau_c(c) \vec{\nabla} \dot{c}] dV + \\ &\quad \int_{\partial V} D(c) \delta c [\vec{\nabla} c + \tau_c(c) \vec{\nabla} \dot{c}] \cdot \vec{n} dA \end{aligned} \quad (11)$$

利用有限差分法求解该半离散的系统,浓度对时间的二阶导数用二阶中心差分近似,对时间的一阶导则使用向后欧拉法

$$\ddot{c} \approx \frac{c^{j+1} - 2c^j + c^{j-1}}{\Delta t^2} \quad (12)$$

$$\dot{c} \approx \frac{c^j - c^{j-1}}{\Delta t} \quad (13)$$

这里上标 j 表示时间步长, Δt 表示时间步长宽度。

Case II 扩散方程的初始条件可以表示为: $c(x, 0) = c_0(x, 0)$, $\dot{c}_0(x, 0) = 0$ 。边界条件根据实验研究确定,如图 1 所示,凝胶聚合物底端接触溶剂,溶剂由一端向另一端扩散,且聚合物不受任何约束和载荷作用。

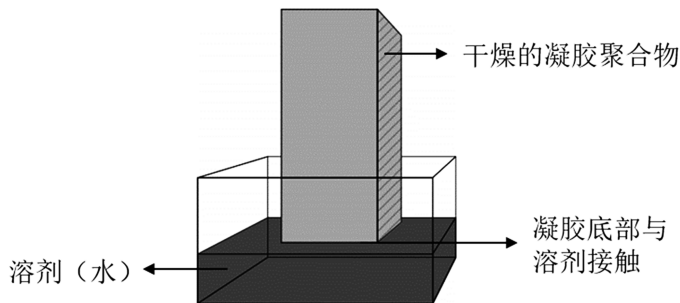


图 1 扩散模型示意图(聚合物底面与溶剂接触)

Figure 1 Illustration of the model set-up (the bottom of the polymer is in contact with the solvent).

为检验所提出的方法在 Case II 扩散建模中的适用性,并与两组能观察到显著 Case II 扩散的聚合物溶剂体系的溶胀实验数据进行对比,在多物理场模拟软件 COMSOL 中进行数值求解。在对比之前,给出建模的一些细节和说明。

方程(7)式和(8)式表明三个扩散参数 D 、 τ_j 、 τ_c 具有浓度依赖性。值得注意的是,聚合物的玻璃化转变不是相变,而是在一定条件下发生的扩散动力学现象。在此范围内,聚合物的黏度、比热容等材料性能变化相对稳定,即可认为扩散系数和弛豫时间发生平稳变化,比突然变化更符合实际情况下玻璃态转变的物理过程。Umezawa 等^[14]提出,扩散系数与弛豫时间的变化取决于归一化浓度,而这个浓度可以取为系统的平均值,即 $c = 0.5$ 。其次,式(7)中匹配扩散系数的维象参数 α 一般取较大数值,保证扩散系数在两个数量级以上的实际大范围变化,这是由于聚合物玻璃态和橡胶态的扩散系数相差较远。Ogieglo 等^[15]通过原位光谱椭圆法研究液体正己烷在聚苯乙烯薄膜中的扩散得出结论:通量的延迟主导了 Case II 扩散,因此在设定两个延迟时间时需要保证 τ_j 远远大于 τ_c 。

Lee 等^[16]针对 PEGDA 与水的体系,根据核磁共振的图像法测定了初始扩散系数 $D_0 = 1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。PEGDA 水凝胶模型如图 2(a)所示,它是规则的柱状长方体,长度与宽度相等 $L = W = 45 \mu\text{m}$,高度 $H = 450 \mu\text{m}$,模型的网格由 4800 个大小相同的六面体组成。必须指出,前一节给出的 Case II 扩散方程是一维方程(扩散只在 X 方向进行),而此处将模型建成三维是为了更好地观察浓度在模型内的变化。柱状模型的参数定为:

$$\begin{aligned} D(c) &= 1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min} \cdot \exp(30(c - 0.5)) \\ \tau_j(c) &= 272[\text{s}] \cdot \exp(-2(c - 0.5)) \\ \tau_c(c) &= 6.3[\text{s}] \cdot \exp(-2(c - 0.5)) \end{aligned}$$

(14)

同时我们还针对聚酰亚胺/水体系开展了平板试样的扩散观测实验,发现该体系的扩散速率比 PEGDA/水要小得多; $D_0=9.52 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。聚酰亚胺聚合物模型如图 2(b)所示,它是非常薄的平板,长度 $L=8.0 \text{ mm}$,宽度 $W=4.0 \text{ mm}$,厚度方向可以忽略不计,网格为 4800 个大小相同的六面体。考虑到扩散系数与延迟时间都是材料体系自身的特性,而两者的确定也存在一定的匹配关系,溶剂越难扩散的聚合物分子链松弛的时间也应该越久,即延迟时间也应越长。该体系的扩散系数相比于 PEGDA/水体系存在数量级差距,那么相应的延迟时间也会大大增加,因此板状模型的参数定为

$$\begin{aligned} D(c) &= 9.52 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min} \cdot \exp(26(c - 0.5)) \\ \tau_j(c) &= 207.2[\text{min}] \cdot \exp(-1.5(c - 0.5)) \\ \tau_c(c) &= 5.7[\text{min}] \cdot \exp(-1.5(c - 0.5)) \end{aligned}$$

(15)

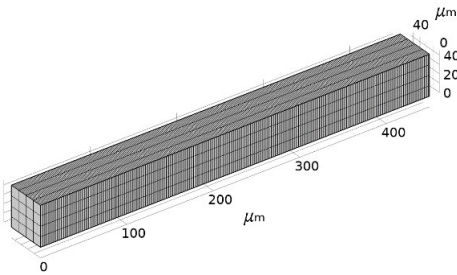


图 2(a) 柱状模型网格示意图

Figure 2(a) Schematic diagram of the size and mesh of the columnar sample

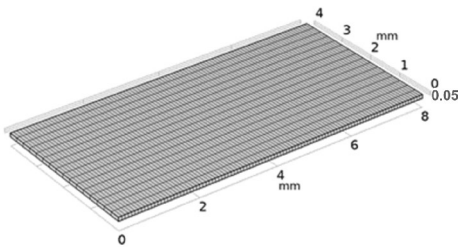


图 2(b) 平板模型网格示意图

Figure 2(b) Schematic drawing of the size and mesh of a sheet sample

2.2 数值模拟结果

图 3 分别给出了特定时间点两个聚合物模型的浓度分布情况,可以看出聚合物模型中都出现了非常

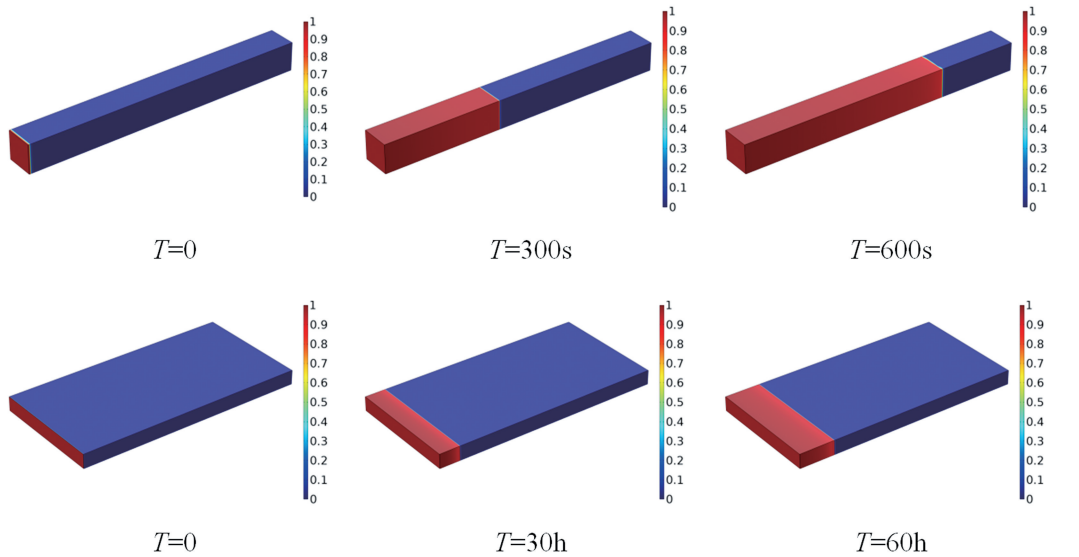


图 3 两种模型内溶剂发生 Case II 扩散后的浓度分布

Figure 3 Concentration distributions of internal solvents after Case II diffusion occurred in two models

明显的浓度分界面,分界面之前的溶剂在聚合物中基本已扩散至饱和状态,而分界面之后溶剂几乎还没有进入聚合物。图 4、图 5 则是归一化浓度 c 随 X 方向位置变化的曲线,Case II 扩散不同于 Fick 扩散,它的浓度并不是通过波的形式传播的,而是几乎以线性速度向低浓度区推进。这是由于玻璃态的黏弹性聚合物分子的松弛效应会阻碍溶剂分子进入,从而形成了明显的扩散尖锐前沿。

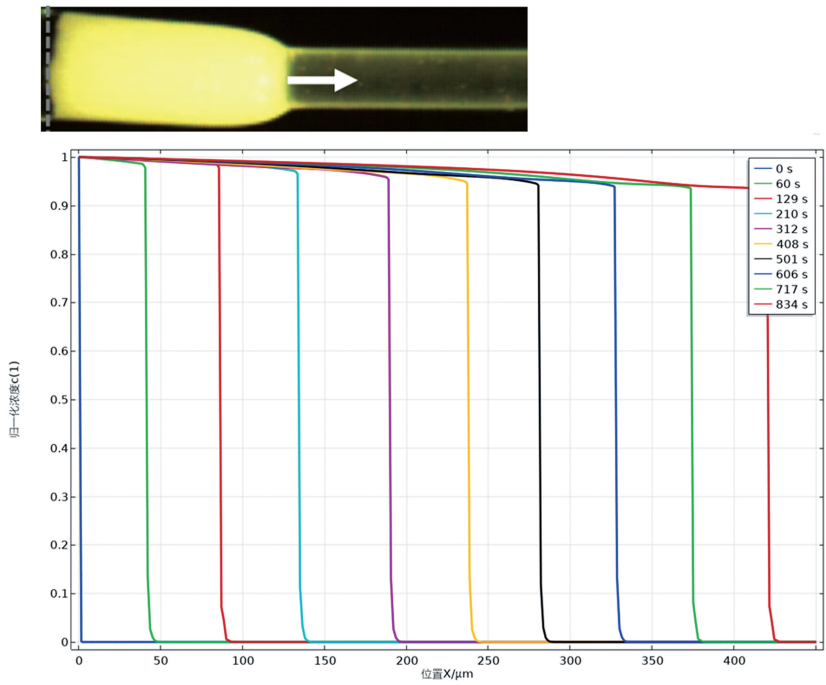


图 4 柱状水凝胶内溶剂扩散后归一化浓度随长度方向 X 的变化曲线

Figure 4 The change curve of normalized concentration with length direction after solvent diffusion in columnar hydrogel

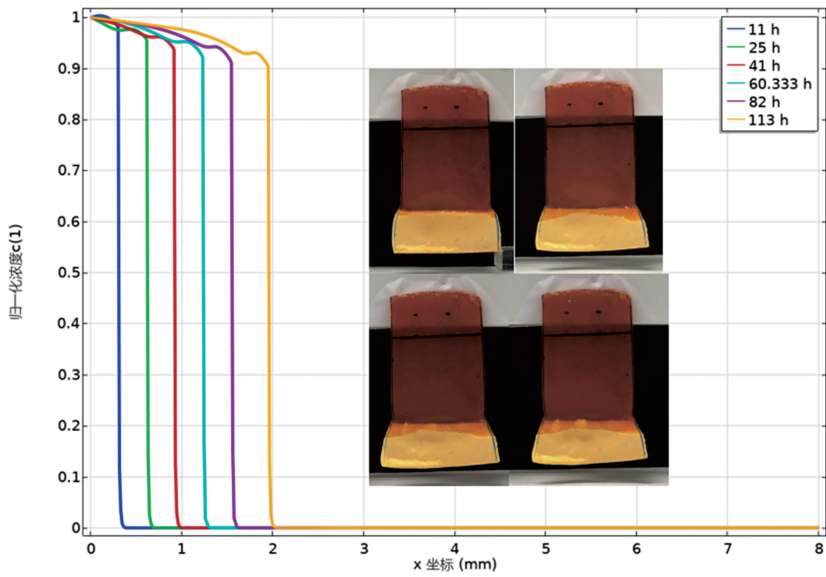


图 5 平板状聚合物内溶剂扩散后归一化浓度随长度方向 X 的变化曲线

Figure 5 The change curve of normalized concentration with length direction after solvent diffusion in sheet polymer

为进一步验证双相滞后方法描述 Case II 扩散的有效性 with 准确性,在 COMSOL 里加入变量指针,以便在求解方程时追踪扩散分界面的位置并与溶胀实验测量数据进行对比。图 6 中蓝色曲线表示柱状模

型的归一化扩散分界面随时间的变化关系,红色的散点表示柱状 PEGDA 水凝胶溶胀实验所测得的尖锐分界面随时间的变化情况。图 7 中蓝色曲线表示薄板模型的扩散分界面随时间变化的关系,红色和黑色两组散点表示平板状凝胶自由溶胀实验测得的尖锐分界面随时间的变化情况。模拟结果和实验结果大致吻合,并且曲线接近线性,说明 Case II 扩散的尖锐前沿随着扩散时间基本上是以恒定的速度向前推进,这也非常符合 Case II 扩散的显著特征。当然,无论是柱状还是板状模型,由于扩散初期三个方向同时溶胀的效应较为明显,因此在扩散开始阶段速度相对快一些,之后则逐渐趋于稳定。

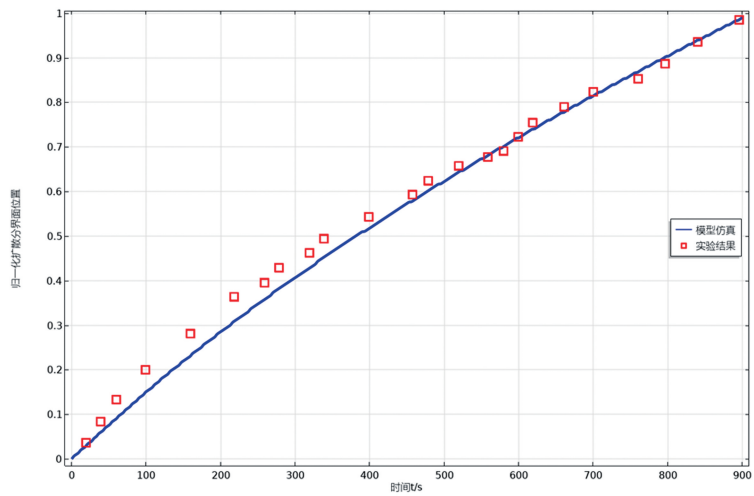


图 6 柱状水凝胶:归一化扩散分界面随时间的变化曲线
Figure 6 Columnar hydrogels: Curve of the normalized diffusion interface over time

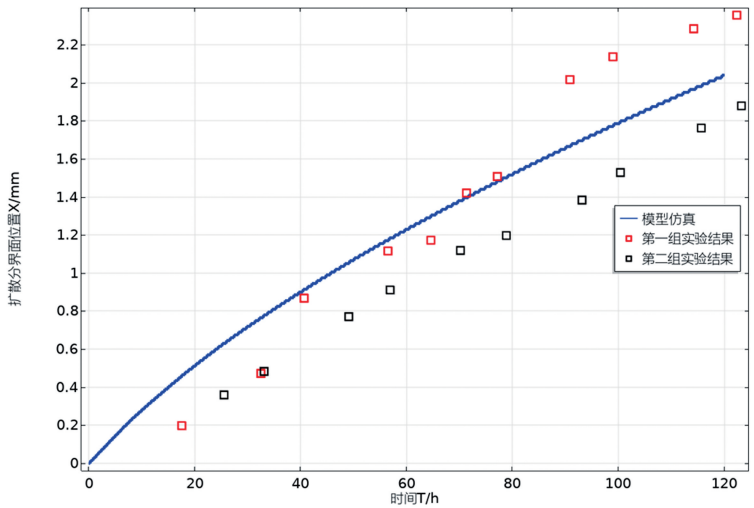


图 7 板状聚合物:实际扩散分界面随时间的变化曲线
Figure 7 Sheet polymers: Curve of the actual diffusion interface over time

依据凝胶聚合物不可压缩的性质,则通过浓度分布情况可以计算发生 Case II 扩散之后的 PEGDA 试样变形量。图 8 给出了 200s、400s、600s 三个时刻由于 Case II 扩散导致凝胶溶胀产生的变形示意。这种变形基本是由溶剂驱动的,因此趋势与浓度变化一致,在溶剂已经渗透的地方具有明显变形,而在扩散未到达的区域几乎没有变形,同时彰显出尖锐分界面。



图 8 三个时刻(200s、400s、600s)的 PEGDA 凝胶溶胀变形图

Figure 8 Swelling and deformation diagram of PEGDA sample at 200s, 400s and 600s

3 结论

本文对聚合物内质量输运和溶胀变形之间的显著耦合进行了一定简化,通过双相位滞后方法描述 Case II 扩散方程,将扩散系数和弛豫时间写成含有实时归一化浓度的关系式来体现 Case II 扩散相关的聚合物材料性质变化。利用有限差分法求解控制方程,并与实验结果对比,得到以下结论。

(1)Case II 扩散不同于 Fick 扩散,浓度不是以波形式前进,而是几乎以恒定速度向低浓度区域推进。这一特点决定了 Case II 扩散存在显著的分界面,即尖锐前沿,在尖锐前沿一侧,聚合物内部溶剂基本饱和;在尖锐前沿另一侧,聚合物内部几乎没有溶剂。

(2)发生 Case II 型扩散的凝胶自由溶胀产生的变形趋势与浓度分布趋势一致,溶胀导致试样变形成为陡峭的台阶状剖面。基于这种扩散数学模型给出的定量浓度分布和扩散速率能够很好地与不同试样的观测结果相吻合,这说明双相滞后方法是可靠有效的,能较准确描述玻璃态聚合物中发生的 Case II 扩散行为和溶胀变形特性。

参考文献:

[1] 肖春生, 田华雨, 陈学思, 庄秀丽, 景遐斌. 中国科学(B辑: 化学), 2008,10: 867~880.

[2] Pariksha K, Yahya C, Pierre K, Thashree M, Pradeep K, Lisa C, Viness P. Molecules, 2016, 21(11): 1580.

[3] Beebe D J, Moore J S, Bauer J M, Yu Q, Liu R H, Devadoss C, Jo B H. Nature, 2000, 404(6778): 588~590.

[4] Liu T Y, Lin Y L. Acta Biomater, 2010, 6(4): 1423~1429.

[5] 翁丽惠, 徐坚, 梁松苗, 张俐娜, 张小莉. 高分子通报, 2005,5: 100~107.

[6] 戴璐, 肖锐. 固体力学学报, 2020, 41(3): 216~222.

[7] Matthew R F, Frank V. Phys Rev Lett, 2015, 114: 118001.

[8] Thomas N L, Windle A H. Polymer, 1980, 21(6): 613~619.

[9] Wu J C, Peppas N A. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1993, 31(11): 1503~1518.

[10] Govindjee S, Simo J C. J Mech Phys Solids, 1993, 41(5): 863~887.

[11] Wang X, Hong W. Proc R Soc A, 2012, 468(2148): 3824~3841.

[12] Wilmers, J, Bargmann, S. Heat Mass Transf, 2014, 50(11): 1543~1552.

[13] 梁昆森. 数学物理方法(第三版), 北京: 高等教育出版社, 1998: 143~148.

[14] Umezawa K, Gibson W M, Welch J T, Araki K, Barros G, Frisch H L. Appl Phys Lett, 1992, 71(2): 681~684.

[15] Ogieglo W, Wormeester H, Wessling M, Benes N E. Polymer, 2013, 54(1): 341~348.

[16] Lee H W. PhD Dissertation, Campaign: Univ Illinois, 2011:103~110.

Analysis on Non-Fickian Diffusion and Swelling Deformation Based on Dual-phase-lag Method

LI Neng, LI Xu*

(School of Science, Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract:In some glassy polymers, the transport behavior of solvent molecules exhibits non-Fickian diffusion features which are different from the classical Fick’s law, and this process is usually accompanied by swelling and large deformation of the material. In this paper, the characteristics of non-Fickian solvent diffusion and swelling deformation of gels are investigated by using a two-phase hysteresis method, which is analogous to the theory of non-Fourier effect in heat conduction analysis. In other words, two controlling parameters related to solvent concentration are introduced to describe the material properties during the glassy transition process. The governing equations for describing diffusion and swelling of different material systems, namely one-dimensional gel rod and a two-dimensional gel plate, are numerically solved by the finite difference method. Our obtained results show that the concentration distribution of solvent molecules in these two polymers is significantly different from that under the case of Fick diffusion. There is a sharp boundary between the swollen part and the non-swollen part, and its moving speed is approximately a constant. At meantime, the theoretical predictions are in good agreement with the existing experimental results, which further verifies the validity and ability of the two-phase hysteresis method to characterize the kinetics of Non-Fickian diffusion.

Key words:Polymer; Non-Fickian diffusion; Swelling; Large deformation; Relaxation time